

com. US 4,205,159

⑤

Int. Cl. 2:

C 08 G 69/26

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 27 32 928 A 1

⑪

# Offenlegungsschrift 27 32 928

⑫

Aktenzeichen:

P 27 32 928.8

⑬

Anmeldetag:

21. 7. 77

⑭

Offenlegungstag:

1. 2. 79

⑮

Unionspriorität:

⑮ ⑮ ⑮

⑯

Bezeichnung:

Transparente Polyamide

⑰

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

⑱

Erfinder:

Meyer, Rolf-Volker, Dr.; Dhein, Rolf, Dr.; Fahnler, Friedrich;  
4150 Krefeld

DE 27 32 928 A 1

2732928

Patentanspruch

Transparente Polyamide, erhalten durch Polykondensation von

1. 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 100 Mol-%, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan;
2. 0 bis 30 Mol-%, vorzugsweise 0 bis 20 Mol-%, Hexamethylen-diamin und/oder eines von Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan unterschiedlichen cycloaliphatischen Diamins mit C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub>, wobei das molare Verhältnis aller cycloaliphatischen Diamine aus 1. und 2. zu Hexamethyldiamin mindestens 4:1, vorzugsweise mindestens 5:1, betragen soll und die Summe aus 1) und 2) immer 100 Mol-% ergeben muß, und
3. äquivalenten Mengen eines Dicarbonsäuregemisches, bestehend aus:
  - a) 50 bis 90 Mol-%, vorzugsweise 70 bis 85 Mol-%, Azelainsäure und 10 bis 50 Mol-%, vorzugsweise 30 bis 15 Mol-% Isophthalsäure oder
  - b) 60 bis 90 Mol-%, vorzugsweise 70 bis 85 Mol-%, Azelainsäure und 10 bis 40 Mol-%, vorzugsweise 15 bis 30 Mol-%, Adipinsäure, wobei die Komponenten a) bzw. die Komponenten b) jeweils 100 Mol-% ergeben.

20. Juli 1977

## Transparente Polyamide

Vorliegende Erfindung betrifft transparente, thermoplastisch verformbare Copolyamide mit hoher Wärmeformbeständigkeit.

Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf Polyamide, die durch Polykondensation von Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan und gegebenenfalls geringeren Mengen aliphatischer und/oder weiterer cycloaliphatischer Diamine als Diaminkomponente mit Azelainsäure sowie Isophthalsäure oder Adipinsäure als Dicarbonsäurekomponente unter Verwendung üblicher Verfahrensweisen hergestellt werden.

Für viele Einsatzgebiete ist die von den üblichen Polyamiden wie 6-Polyamid oder 6,6-Polyamid bekannte günstige Eigenschaftskombination gegenüber anderen thermoplastisch verarbeitbaren Materialien von großem Vorteil. Wegen der Teilkristallinität dieser Polyamid-Typen, die einen großen Teil der besonders guten Eigenschaften verursacht, sind jedoch Formteile aus diesen Polyamiden immer opak und daher in allen Fällen, in denen transparente Formteile gefordert werden, nicht verwendbar.

Le A 18 189

809885/0370

3 -  
Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, Polyamide herzustellen, die neben ihrem amorphen Charakter und der hiermit verbundenen Transparenz auch noch die günstigen Eigenschaften von Polyamid-6 oder -6,6 aufweisen.

Einer dieser Versuche ist der Einsatz von Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan bei der Herstellung von Polyamiden. So sind transparente Polyamide aus dem genannten Amin und aromatischen Dicarbonsäuren wie Isophthalsäure (US-P 2 696 482) oder Terephthalsäure (US-P 2 516 585) bekannt. Diese Produkte sind jedoch wegen ihrer hohen Schmelzviskosität thermoplastisch nur schwierig verarbeitbar.

Es wurde auch versucht, transparente Polyamide aus Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan und weiteren polyamidbildenden Komponenten wie Adipinsäure, Hexamethyldiamin und  $\epsilon$ -Caprolactam herzustellen. Diese Polyamide sind jedoch äußerst unbeständig gegen Lösungsmittel und bilden unter Eintrübung Sphärolithe.

Die in der DOS 1 595 354 beschriebenen Polyamide auf Basis von Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan und Adipinsäure neigen zwar weniger zur Kristallisation, die thermoplastische Verarbeitung dieser Polyamide ist jedoch infolge ihrer hohen Erweichungspunkte erheblich erschwert.

Niedriger schmelzende Polyamide aus Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan und aliphatischen Dicarbonsäuren wie Adipinsäure (US-P 2 585 163) sind entweder nicht transparent oder neigen zur Nachkristallisation und damit zur Eintrübung.

In der DOS 1 933 395 werden transparente Polyamide beschrieben, die Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan und Hexamethylen-diamin als Diaminkomponenten und Isophthalsäure und Terephthalsäure als Dicarbonsäuren in eng definierten Mischungsverhältnissen enthalten müssen.

Ein besonderer Nachteil dieser Polyamide ist, daß der Anteil des Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, das einen stark verbessernden Einfluß auf die Wärmeformbeständigkeit des Polyamids hat, nur maximal 50 Mol-%, d.h. maximal ca. 65 Gew.-% betragen darf. Produkte mit höherem Gehalt an Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan haben eine zu hohe Schmelzviskosität, so daß sie nach den in der Praxis üblichen Spritzgußverfahren nicht mehr verformt werden können.

Der zwingend vorgeschriebene hohe Anteil an Hexamethylen-diamin hat zur Folge, daß die Produkte eine unbefriedigende Wärmeformbeständigkeit zeigen.

In der DOS 2 125 906 sind Copolyamide aus Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan und 3-Äthyl-1,10-decandicarbonsäure beschrieben. Die transparenten Produkte sind zwar gut verarbeitbar, haben jedoch infolge der langen und verzweigten C-Kette der Dicarbonsäure mit nur 130°C eine unbefriedigende Wärmeformbeständigkeit. Darüber hinaus ist die unbedingt erforderliche 3-Äthyl-1,10-decandicarbonsäure nur schwer zugänglich.

Schließlich sind aus der DOS 2 642 244 transparente Polyamide aus Bis-(4-aminocyclohexyl)-methanen, Isophthalsäure und u. a. Salzen aus aliphatischen Dicarbonsäuren

und aliphatischen Diaminen, bei denen je Amidgruppe die durchschnittliche Zahl der Methylengruppen mindestens 9 betragen muß, bekannt. Diese Polyamide zeigen aber offenbar wegen der langkettigen Anteile eine unzureichende Beständigkeit der Transparenz im kochenden Wasser und eine nicht ausreichende Wärmeformbeständigkeit.

Die bisher vorgeschlagenen transparenten Polyamide zeigen daher Nachteile bezüglich chemischer Beständigkeit, Erweichungstemperatur und Schmelzformbarkeit.

Überraschend wurde nun gefunden, daß Copolyamide aus Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan und gegebenenfalls kleineren Mengen eines aliphatischen oder eines weiteren cycloaliphatischen Diamins sowie einem Gemisch aus Azelainsäure und Isophthalsäure bzw. aus Azelainsäure und Adipinsäure die genannten Nachteile nicht aufweisen, wenn der Isophthalsäure- bzw. Adipinsäure-Anteil in definierten Grenzen gewählt wird.

Die Produkte lassen sich trotz des sehr hohen Anteils an Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan überraschenderweise ohne Schwierigkeiten zu thermoplastischen Formkörpern mit hoher Wärmeformbeständigkeit, gutem Zähigkeitsniveau und guter Beständigkeit gegen Lösungsmittel verarbeiten.

Gegenstand der Erfindung sind somit transparente, thermoplastisch verformbare Copolyamide mit einer relativen Viskosität von mindestens 2,2, vorzugsweise mindestens 2,5 (gemessen in 1 %iger Lösung des Polyamids in m-Kresol

6 -

bei 25°C), erhalten durch Polykondensation von

1. 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 100 Mol-%, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan;
2. 0 bis 30 Mol-%, vorzugsweise 0 bis 20 Mol-%, Hexamethylen-diamin und/oder eines von Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan unterschiedlichen cycloaliphatischen Diamins mit C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub>, wobei das molare Verhältnis aller cycloaliphatischen Diamine aus 1. und 2. zu Hexamethyldiamin mindestens 4:1, vorzugsweise mindestens 5:1, betragen soll, und die Summe aus 1) und 2) immer 100 Mol.-% ergeben muß, und
3. äquivalenten Mengen eines Dicarbonsäuregemisches, bestehend aus:
  - a) 50 bis 90 Mol-%, vorzugsweise 70 bis 85 Mol.-%, Azelainsäure und 10 bis 50 Mol.-%, vorzugsweise 30 bis 15 Mol.-% Isophthalsäure oder
  - b) 60 bis 90 Mol-%, vorzugsweise 70 bis 85 Mol-%, Azelainsäure und 10 bis 40 Mol.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Mol.-%, Adipinsäure, wobei die Komponenten a) bzw. die Komponenten b) jeweils 100 Mol.-% ergeben.

Besonders bevorzugt sind Copolyamide, die durch Polykondensation von 85 bis 70 Mol-% Azelainsäure und 15 bis 30 Mol-% Isophthalsäure oder Adipinsäure und Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan als alleinige Diaminkomponente erhalten werden.

Das Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan ist ein Isomerengemisch, bestehend überwiegend aus trans, trans-, cis-trans- und zu einem geringen Anteil an cis, cis-Isomeren. Für die Kondensation wird das bei der Hydrierung anfallende Iso-

merengemisch mit einem Schmelzpunkt oberhalb 30°C eingesetzt.

Die Herstellung der Copolyamide erfolgt nach den für die Herstellung von Polyamiden aus Diaminen und Dicarbonsäuren üblichen Verfahren. Man kann das Gemisch der Ausgangskomponenten auf Temperaturen zwischen 190 und 230°C erhitzen und in diesem Temperaturbereich vorkondensieren. Nach Beendigung dieser Vorkondensation wird bei Temperaturen zwischen 240 und 300°C zu Ende polykondensiert.

Gegen Ende der Polymerisation kann unter Vakuum kondensiert werden, dies ist jedoch keinesfalls erforderlich.

Die Vorkondensation kann mit oder ohne Zusatz von Wasser erfolgen; sie kann bei Atmosphärendruck oder in geschlossenen Autoklaven unter dem Dampfdruck des Wassers durchgeführt werden.

Vorzugsweise wird in Gegenwart von 10 bis 20 Gew.-% Wasser bei geschlossenem Autoklaven vorkondensiert. Die Polykondensation ausgehend von den Salzen der Monomeren durchzuführen, ist, besonders wenn die Vorkondensation in Gegenwart von Wasser stattfindet, nicht erforderlich.

Der während der Polykondensation auftretende Verlust an Diamin wird vorzugsweise durch Einsatz eines entsprechenden Überschusses an Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan kompensiert.



Das Molekulargewicht der Polyamide kann in bekannter Weise durch Carbonsäuren oder Amine geregelt werden.

Die relative Viskosität der erfindungsgemäßen Copolyamide sollte oberhalb 2.2 liegen, vorzugsweise zwischen 2,4 und 3,5, gemessen an einer 1 %igen Lösung des Polyamids in m-Kresol bei 25°C in einem Ubbelohde-Viskosimeter.

Polyamiden gemäß der Erfindung können auch verschiedene Zusätze, die für übliche Polyamide angewendet werden, zugegeben werden, z.B. Flammenschutzmittel, Hitze- und UV-Stabilisatoren, Antioxydantien und Pigmente, wobei die Zugabe während irgendeiner gewünschten Stufe vor oder nach der Polymerisation in Übereinstimmung mit bekannten Ansätzen erfolgt.

Die Polyamide gemäß der Erfindung besitzen eine ausgezeichnete Transparenz, chemische Beständigkeit, Hitze-stabilität und Schmelzformbarkeit und sind als Formmasse für die Herstellung von verschiedenen geformten und preßgeformten Gegenständen, z.B. Folien, Filmen, Platten, Rohren, Stangen und Behältern verschiedener Art wertvoll.

Beispiel 1

Man füllt 3,76 kg (20 Mol) Azelainsäure, 0,83 kg (5 Mol) Isophthalsäure und 5,25 kg (25 Mol) Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan zusammen mit 2 l Wasser in den Autoklaven. Zur Molgewichtsstabilisierung werden 40 g Benzoesäure und zum Ausgleich während der Polykondensation auftretender Diaminverluste 50 g Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan hinzugefügt.

Man heizt unter  $N_2$ -Atmosphäre auf ca.  $200^{\circ}C$  auf, wobei bei  $100^{\circ}C$  das Rührwerk eingeschaltet wird und hält das Reaktionsgemisch 4 h unter Eigendruck. Dann wird langsam entspannt, auf  $270^{\circ}C$  erhitzt und noch 7 h bei  $270^{\circ}C$  polykondensiert.

Das entstandene fast farblose Polyamid ( $\eta_{rel}$  2,7) wird durch ein Wasserbad abgesponnen, granuliert und getrocknet.

An Normkleinstäben wird gemäß DIN 53 460 eine Wärmeformbeständigkeit nach Vicat (Methode B) von  $176^{\circ}C$ , nach DIN 53 453 eine Kerbschlagzähigkeit von  $5,9 \text{ kJ/m}^2$ , eine Biegefestigkeit von 110 MPa (DIN 53 452) gemessen. Die Prüfung auf Schlagzähigkeit (DIN 53 453) ergab bei 10 Proben keinen Bruch.

Beispiele 2 - 6

Die Versuche wurden entsprechend der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise und in gleicher Größenordnung durchgeführt.

Die Zusammensetzung der Ausgangsmonomeren sowie einige Eigenschaften der erhaltenen Polyamide sind in Tab. 1 zusammengefaßt, wobei die relativen Mengen der Ausgangsstoffe in Mol-% angegeben sind.

#### Vergleichsversuch A

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde ein transparentes Copolyamid aus 1,69 kg (9 Mol) Azelainsäure, 1,49 kg (9 Mol) Isophthalsäure und 3,82 kg (18 Mol + 40 g Überschuß) Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan hergestellt.

Das erhaltene Produkt hatte eine rel. Visk. von 2,3 und eine Wärmeformbeständigkeit von 193°C. Die Verarbeitung über Spritzgußmaschinen erwies sich jedoch als so schwierig, daß das Produkt für die Praxis ungeeignet ist.

Tabelle 1

Bsp. Nr.	Zusammensetzung der Ausgangs- monomeren (Mol-%)			Diamin x)	Eigenschaften der Polyamide				
	Azelain- säure	Isophthal- säure	Adipin- säure		$\eta_{rel}$	Vicat $\sigma_C$	Schlag- zähigkeit	Kerbschlag- zähigkeit ( $\text{kJ/m}^2$ )	
1	80	20	-	100	2,8	176	n.g.	6,2	
2	70	30	-	100	2,6	159	n.g.	4,2	
3	70	15	15	100	3,0	150	n.g.	4,5	
4	90	-	10	100	3,3	164	95 $\text{kJ/m}^2$	5,0	
5	80	-	20	100	3,0	159	n.g.	4,4	
6	70	-	30	100	3,4	153	n.g.	4,5	

x) Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan

Tabelle 2

Vergleichs- versuch	Zusammensetzung der Ausgangsmo- nomen (Mol-%)				$\eta_{rel}$	Bemerkungen zum Produkt
	Azelain- säure	Isophthal- säure	Adipin- säure	Diamin x)		
A	50	50	-	100	2,3	nicht zu verarbeiten; Vicat = 193°C
B	30	70	-	100	2,0	spröde, zu hohe SV
C	30	35	35	100	2,6	wenig transparent, zu hohe SV
D	50	-	50	100	n.b.	hochschmiedende, niedrigvisk. Anteile zu hohe SV
E	-	20	80	100	n.b.	
F	100	-	-	100	2,7	nicht transparent, hohe SV
G	60	-	40	80	3,5	Vicat = 113°C
H	60	-	40	70	3,3	Vicat = 105°C
I	100	-	-	80	2,2	Vicat = 120°C, nicht transparent

- 11 -

809885/0370

x) Bis-4-(aminocyclohexyl)-methan  
xx) Hexamethyldiamin  
SV Schmelzviskosität

2732928

13-

Beispiel 7

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird aus 3,76 kg (20 Mol) Azelainsäure, 0,73 kg (5 Mol) Adipinsäure, 4,72 kg (22,5 Mol) Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan und 0,29 kg (2,5 Mol) Hexamethyldiamin ein Polyamid hergestellt.

Das schwach gelbstichige Polyamid hatte ein rel. Viskosität von 3,0, eine Wärmeformbeständigkeit von 145°C, eine Schlagzähigkeit von 82,4 kJ/m<sup>2</sup> (8 Proben nicht gebrochen) und eine Kerbschlagzähigkeit von 4,8 kJ/m<sup>2</sup>.

Vergleichsversuche B - I

Diese Versuche wurden im 100 g-Maßstab durchgeführt.

Die Ausgangsmonomeren wurden in definierten Verhältnissen (Molverhältnisse siehe Tabelle 2) eingewogen, das

2732928

14 -  
Reaktionsgemisch unter Stickstoffatmosphäre und Rühren langsam auf 200°C erhitzt. Im weiteren Verlauf wurde auf 270°C erhitzt und noch 6 Stunden bei 270°C polykondensiert.

Wie aus den in Tabelle 2 angegebenen Bemerkungen zu den Versuchsergebnissen hervorgeht, konnte wegen zu hoher Festpunkte von niedermolekularen Anteilen in einigen Fällen die Polykondensation nicht zu Ende durchgeführt werden.